

## 明 細 書

## 排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法

## 技術分野

本発明は、ディーゼルエンジンなどの排ガス中に含まれる炭素を主成分とする固体微粒子（パティキュレート）を捕捉、除去するための排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法に関する。

## 背景技術

自動車などのディーゼルエンジンなどの排ガス中には炭素を主成分とするパティキュレートがかなりの濃度（ $150 \sim 250 \text{ mg/Nm}^3$ ）で含まれており、窒素酸化物などとともに環境問題の一因となっているため、これを効率的、経済的に除去することが急務とされている。従来から、DPF（ディーゼル パティキュレート フィルタ）などと呼ばれる、このような排ガス中の固体微粒子を捕捉、除去するための各種のフィルタが提案されている。

例えば、特開昭57-35918号公報や特開平5-214922号公報には、ハニカム体における複数の流路を上流側又は下流側端部で交互に閉塞させた排ガスフィルタが開示されている。この種のハニカムフィルタでは、浄化すべき燃焼排ガスを、フィルタの上流側の開口に供給し、フィルタの隔壁を通過させて、排ガス中のパティキュレートを隔壁により捕捉、除去した後、フィルタの下流側の開口から浄化後の排ガスを取り出す構成を有している。

一方、上記ハニカムフィルタの材質としては、高い耐熱性ととともに急熱や急冷の環境下におかれるために、熱膨張係数が小さく、かつ大きい耐熱衝撃性が要求されることから、炭化ケイ素やコージェライトの材料などが提案、使用されている。しかしながら、これらの材料は、排ガスフィルタとしてなお充分な特性を有するものではない。

すなわち、排ガスフィルタでは、捕捉された未燃焼の炭素質の固体微粒子が異常堆積したときに該炭素が発火して燃焼し、局所的に $1400 \sim 1500^\circ\text{C}$ に達する急激な温度上昇が起こる。このような場合、炭化ケイ素材料のフィルタは、フィルタの各所に温度分布を生じ、熱膨張係数が $4.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ とそれほど小さくないために、材質にかかる熱応力や熱衝撃によって亀裂が発生し部分的に破損を起こす。一方、コージェライト材料のフィルタの場合は、熱膨張係数が $0.6 \sim 1.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と小さいので熱衝撃による亀裂の問題よりはむしろ、融点が $1400 \sim 1450^\circ\text{C}$ とそれほど高くないために、上記炭素の異常燃焼により部分的に溶損を生じる問題が大きい。

上記のようなフィルタの破損や溶損により排ガスフィルタ内部に欠陥が生じると、フィルタにおける炭素の捕集効率が低下するとともに、フィルタにかかる排ガスの圧力が欠陥

部に過剰な負荷となり、更に新たな破損を誘発し、結果として排ガスフィルタ全体が機能しなくなる。

上記ハニカムフィルタの材料として、WO 01/037971号公報には、炭化ケイ素やコーゼライトとともに、チタン酸アルミニウムが提案されている。チタン酸アルミニウムは、1700℃を越える高温での耐熱性と、小さい熱膨張係数と優れた耐熱衝撃性を有する。しかし、一方においては、チタン酸アルミニウムは、通常800～1280℃の温度範囲に分解領域を有することから、このような温度範囲を含む変動した温度領域での安定した使用ができないという大きな問題点を有する。更に、結晶構造の異方性が大きいために結晶粒界に熱応力によるズレが生じ易いため機械的強度も大きくないという難点があり、壁厚の薄いセル密度の大きいハニカムの製造や、また自動車などに搭載され高温下で機械的振動などの負荷がかかる排ガスフィルタとしての使用には問題を残していた。

#### 発明の開示

本発明は、耐熱性に優れ、小さい熱膨張係数と耐熱衝撃性も優れ、かつ変動する高温下でも熱分解などを起こさず、また機械的強度も大きいために長期間安定して使用でき、ディーゼルエンジンなどの排ガス中に含まれる微粒炭素などのパティキュレートの高い効率で捕捉、除去できる排ガス浄化ハニカムフィルタ及びその製造方法を提供する。

本発明は、上記課題を解決するために鋭意検討したところ、チタン酸アルミニウムに着目し、チタン酸アルミニウムを形成する $TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを所定の割合で含む混合物に対して、特定のアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物を所定の割合で添加した混合物を所定の温度範囲で焼成して得られるチタン酸アルミニウム焼結体を使用した排ガス浄化ハニカムフィルタは、従来のチタン酸アルミニウム焼結体本来の高い耐熱性と低熱膨張性に基づく耐熱衝撃性を維持しながら、従来のチタン酸アルミニウム焼結体とは異なり、大きい機械的強度、かつ熱分解耐性を有するという新規な知見に基づいて完成されたものである。

かかる本発明は、主に次の要旨を有するものである。

- (1) 排ガス中の炭素を主成分とする固体粒子を除去するためのハニカムフィルタであって、該ハニカムフィルタの材質が、

$TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者/後者のモル比率として40～60/60～40で含む混合物(X成分という)100質量部と、

組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$  (式中、 $0 \leq y \leq 1$ ) で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物(Y成分という)を1～10質量部と、

を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタ。

- (2) Y成分が、 $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$  (式中、 $0 \leq y \leq 1$ ) で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び/又はMgO若しくは焼成によりMgO

に転化するMg含有化合物と、の混合物である上記（１）に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

（３）ハニカムフィルタが、壁厚0.1～0.6mm、セル密度15～93セル/cm<sup>2</sup>を有し、かつ隔壁の気孔率が30～70%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である上記（１）又は（２）に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

（４）TiO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する混合物を調製し、該混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1250～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

（５）Y成分が、 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である上記（４）に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

（６）上記（１）～（３）のいずれかに記載された排ガス浄化ハニカムフィルタを缶体内に装備したことを特徴とする排ガス浄化装置。

（７）ディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガス浄化に用いる上記（６）に記載の排ガス浄化装置。

本発明によるチタン酸アルミニウム焼結体のハニカムフィルタが、上記のように本来の高い耐熱性と小さい熱膨張係数を有し、かつ耐熱衝撃性に優れていながら、何故に高い熱分解耐性、そして大きい機械的強度を有するかについては、必ずしも明確でないが、ほぼ下記の理由によるものと推測される。

すなわち、チタン酸アルミニウムを形成する混合物にアルカリ長石が添加されることで、チタン酸アルミニウムが生成する温度付近から液相となるアルカリ長石が存在するために、チタン酸アルミニウムの生成反応が液相下で起こり、緻密な結晶が形成され機械的強度が向上する。そして、アルカリ長石に含まれるSi成分は、チタン酸アルミニウムの結晶格子に固溶してAlを置換する。SiはAlよりイオン半径が小さいために周囲の酸素原子との結合距離が短くなり、格子定数は、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて小さい値となる。その結果、得られる焼結体は、結晶構造が安定化して非常に高い熱的安定性を示すものとなって熱分解耐性が大きく向上するものと考えられる。

また、チタン酸アルミニウムを形成する混合物に対して、Mgを含むスピネル型構造の酸化物又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物を添加した場合に

は、緻密な焼結体を得ることができ、純粋なチタン酸アルミニウムと比べて非常に高い機械的強度を有する焼結体を形成できる。

更に、チタン酸アルミニウムを形成する混合物に対してアルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物を同時に添加した場合には、アルカリ長石に含まれるSiと、スピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物に含まれるMgが、チタン酸アルミニウム中において、主としてAlのサイトを置換する。これらの元素を単独で添加した場合には、本来3価で電荷のバランスが保たれているAlのサイトに、2価(Mg)あるいは4価(Si)の元素が置換することになる。このため、焼結体は電荷のバランスを保つために、Mgを添加した場合には、酸素が系外へと放出されて酸素欠損を生じて電荷のバランスを保ち、Siを添加した場合には、Siは4価であるために、本来4価のTiが3価に還元することにより電荷のバランスをとるものと考えられる。

一方、MgはAlと比べて電荷が1小さく、SiはAlと比べて電荷が1大きいため、アルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、を同時に加えることによって電荷のバランスをとることができ、他の焼結体構成元素に影響を及ぼすことなく、固溶することができるものと考えられる。

特に、この場合、アルカリ長石と、スピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、を等モル数に近い割合で添加した場合には、単独で添加した場合と比べて、より安定に添加物が存在できると考えられる。これらの理由により、両者が相乗的に作用して、単独で用いた場合と比べて強度が大きく向上し、チタン酸アルミニウムが本来有する低熱膨張性を損なうことなく、高い機械的強度を有するものとなり、同時に熱分解耐性も向上したチタン酸アルミニウム焼結体が形成されるものと思われる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の排ガス浄化ハニカムフィルタの一例の一部を切り欠いて示した斜視図。

図2は、図1のハニカムフィルタの端面を示す模式図。

図3は、図2のハニカムフィルタのA-A線における断面の模式図。

図4は、本発明の実施例1、2と比較例2の各焼結体についてのチタン酸アルミニウムの残存率 $\beta$ の経時変化を示す。

#### 符号の説明

- |              |           |
|--------------|-----------|
| 1 : ハニカムフィルタ | 2 : 隔壁    |
| 3 : 貫通孔      | 4、5 : 閉塞材 |

発明を実施するための最良の形態

本発明では、上記ハニカムフィルタの材質として、 $TiO_2$ と $Al_2O_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含むX成分を100質量部と、Y成分を1～10質量部と、を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体が使用される。

上記の、チタン酸アルミニウムを形成する $TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ としては、それぞれ、必ずしも純粋な $TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ である必要はなく、焼成によりチタン酸アルミニウムを生成できる成分であれば特に限定はない。通常、アルミナセラミックス、チタニアセラミックス、チタン酸アルミニウムセラミックスなどの各種セラミックスの原料として用いられるもののなかから適宜選択して使用される。例えば、Al、Tiを金属成分に含む複合酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩なども使用できる。

$TiO_2$ 及び $Al_2O_3$ は、前者／後者のモル比率が40～60／60～40の割合で使用されるが、好ましくは45～50／55～60で使用される。特に上記の範囲内で、 $Al_2O_3$ ／ $TiO_2$ のモル比を1以上とすることによって焼結体の共晶点を避けることができる。本発明で $Al_2O_3$ と $TiO_2$ とは混合物として使用され、本発明では、まとめてX成分という場合がある。

本発明のハニカムフィルタの場合、上記したX成分に対して、添加剤として、Y成分を加えることが必要である。Y成分の1つである、アルカリ長石は、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされるものが使用される。式中、yは、 $0 \leq y \leq 1$ を満足し、 $0.1 \leq y \leq 1$ が好ましく、特に、 $0.15 \leq y \leq 0.85$ が好ましい。この範囲のy値を有するアルカリ長石は融点が低く、チタン酸アルミニウムの焼結促進に特に有効である。

別のY成分である、Mgを含むスピネル型構造の酸化物としては、例えば、 $MgAl_2O_4$ 、 $MgTi_2O_4$ を用いることができる。このようなスピネル型構造の酸化物としては、天然鉱物でもよく、またMgOと $Al_2O_3$ を含む物質、MgOと $TiO_2$ を含む物質又は該物質を焼成して得たスピネル型酸化物を用いてもよい。また、異なる種類のスピネル型構造を有する酸化物を2種以上混合して用いてもよい。また、MgO前駆体としては、焼成することによりMgOを形成するものであるならばいずれも使用でき、例えば、 $MgCO_3$ 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $MgSO_4$ 、又はその混合物などが挙げられる。

上記X成分とY成分との使用割合は重要であり、X成分に100質量部に対してY成分が1～10質量部とされる。なお、これは、X成分とY成分のそれぞれが酸化物としての割合であり、酸化物以外の原料を使用した場合には、酸化物に換算した値とされる。X成分100質量部に対するY成分が、1質量部より小さい場合には、Y成分の添加効果が、焼結体の特性を改善する効果が小さい。逆に、10質量部を越える場合にはチタン酸アルミニウム結晶へのSiまたはMg元素の固溶限を大きく超えるため、過剰に添加された余剰成分が焼結体に単独の酸化物として存在し、特に熱膨張係数を大きくする結果を招くことになり不適当である。なかでも、X成分100質量部に対するY成分は、3～7質量部が好適である。

なお、本発明では、上記Y成分として、組成式： $(Na_yK_{1-y})AlSi_3O_8$ で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくはその前駆体と、を併用し、その混合物を使用するのが好ましい。該混合物を使用した場合には、上記した相乗的な機能性の向上が得られる。上記アルカリ長石（前者）と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくはその前駆体（後者）と、の混合物は、前者／後者の質量比率が、好ましくは、20～60／80～40、特に35～45／65～55とするのが好適である。上記範囲では、Si／Mgの割合が等モルで存在し、この範囲に含まれない場合には、チタン酸アルミニウムへのSiとMgの同時固溶による相乗効果が発揮されにくくなり好ましくない。

本発明では、上記のX成分及びY成分のほかに、必要に応じて他の焼結助剤を使用することができ、得られる焼結体の性質を改善できる。他の焼結助剤としては、例えば、 $SiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Y_2O_3$ などが挙げられる。

上記のX成分及びY成分を含む原料混合物は、十分に混合し、粉碎される。原料混合物の混合、粉碎については、特に限定的でなく既知の方法に従って行われる。例えば、ボールミル、媒体攪拌ミルなどを用いて行えばよい。原料混合物の粉碎の程度は、特に限定的でないが、平均粒子径が好ましくは30  $\mu m$ 以下、特に好ましくは8～15  $\mu m$ が好適である。これは、二次粒子が形成されない範囲であればできるだけ小さい方が好適である。

原料混合物には、好ましくは、成形助剤を配合することができる。成形助剤としては、結合剤、造孔剤、離型剤、消泡剤、及び解こう剤などの既知のものが使用できる。結合剤としては、ポリビニルアルコール、マイクロワックスエマルジョン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどが好ましい。造孔剤としては、活性炭、コークス、ポリエチレン樹脂、でんぷん、黒鉛などが好ましい。離型剤としては、ステアリン酸エマルジョンなどが、消泡剤としては、n-オクチルアルコール、オクチルフェノキシエタノールなどが、解こう剤としては、ジエチルアミン、トリエチルアミンなどが好ましい。

成形助剤の使用量については特に限定的ではないが、本発明の場合には、原料として用いるX成分、Y成分（酸化物として換算）の合計量100質量部に対して、いずれも固形物換算でそれぞれ以下の範囲とするのが好適である。すなわち、結合剤を好ましくは0.2～0.6質量部程度、造孔剤を好ましくは40～60質量部程度、離型剤を好ましくは0.2～0.7質量部程度、消泡剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度、及び解こう剤を好ましくは0.5～1.5質量部程度用いるのが好適である。

上記成形助剤を加えた原料混合物は混合、混練して押出し成形可能に可塑化したものを押出成形によりハニカム体に成形する。押出成形の方法については既知の方法が使用でき、ハニカムのセルの形状は、円形、楕円形、四角形、三角形のいずれでもよい。また、ハニカム成形体の全体の形態は円筒体、角筒体のいずれでもよい。成形されたハニカム体は、好ましくは乾燥し、次いで1250～1700℃、好ましくは1300～1450℃にて焼成される。焼成雰囲気については特に限定がなく、通常採用されている空気中などの酸素雰囲気好ましい。

焼成時間は、焼結が十分に進行するまで焼成すればよく、通常は1～20時間程度が採用される。

上記焼成の際の昇温速度や降温速度についても特に制限はなく、得られる焼結体にクラックなどが入らないような条件を適宜設定すればよい。例えば、原料混合物中に含まれる水分、結合剤などの成形助剤を十分に除去するために急激に昇温することなく、徐々に昇温することが好ましい。また、上記した焼成温度に加熱する前に、必要に応じて、好ましくは500～1000℃程度の温度範囲において、10～30時間程度の穏やかな昇温により仮焼結を行うことによって、チタン酸アルミニウムが形成する際におけるクラック発生の原因となる焼結体内の応力を緩和することができ、焼結体中のクラックの発生を抑制して緻密でかつ均一な焼結体を得ることができる。

このようにして得られる焼結体は、X成分から形成されるチタン酸アルミニウムを基本成分として、Y成分である、アルカリ長石に含まれるSi成分や、Mgを含むスピネル型構造の氧化物、MgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物に由来するMg成分がチタン酸アルミニウムの結晶格子中に固溶したものとなる。このような焼結体は、上記したように、高い機械的強度と低熱膨張係数を兼ね備え、しかも結晶構造が安定化されていることにより、優れた熱分解耐性を有する焼結体となる。

その結果、この焼結体からなるハニカムフィルタは、壁厚が例えば0.1～0.6mm、好ましくは0.3～0.48mm、セル密度が例えば15～93セル/cm<sup>2</sup>の薄壁ハニカム構造を有する。そして、隔壁の気孔率は例えば30～70%、好ましくは40～60%、熱膨張係数は、例えば $3.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下、好ましくは $1.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 以下である。このハニカムフィルタは、室温から1600℃程度の高温度下においてもチタン酸アルミニウムの熱分解反応が抑制されて安定的に使用できる。

図1は、本発明の排ガス浄化ハニカムフィルタの一例の斜視図である。図2は、図1のハニカムフィルタの端面を示す模式図であり、図3は、図2のハニカムフィルタのA-A線における断面の模式図である。これらの図において、排ガス浄化ハニカムフィルタ1は、多数の隔壁2で構成された貫通孔3からなるハニカム体の上流側及び下流側の両端部を閉塞材4、5で交互に閉塞される。すなわち、図2に示されるように、上流側又は下流側の端部において、貫通孔3を閉塞材4、5が格子状になるように閉塞するとともに、各貫通孔3について着目すると上流側又は下流側のいずれかの端部が閉塞材4、5により閉塞される。このようなハニカム体に対して、浄化すべき排ガスを、ハニカム体の上流側の貫通孔3に供給し、その隔壁2を通過させて、排ガス中のパーティキュレートを隔壁2により捕捉、除去した後、下流側の貫通孔3から浄化後の排ガスが取り出される。

本発明のハニカム成形体は、排ガス浄化ハニカムフィルタとして、適宜の保持材を使用して好ましくは缶体内に装備され、排ガス中に含まれる炭素を主成分とする固体微粒子（パーティキュレート）を捕捉、除去するために使用される。排ガスの種類としては、固定体及び移動体のいずれの燃焼源などから排出されるガスも対象となしえるが、なかでも、上記

したように、最も厳しい特性が要求されるディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガスの浄化に好適に用いられる。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定して解釈されるべきではないことはもちろんである。

##### 実施例 1

易焼結性 $\alpha$ 型アルミナを56.1質量% (50モル%)、及びアナターゼ型酸化チタンを43.9質量% (50モル%) からなる混合物100質量部に対して、添加剤として ( $\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4}$ )  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を4質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25質量部、解こう剤としてジエチルアミンを1質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール0.5質量部、更に造孔剤として、粒子径50~80 $\mu\text{m}$ の活性炭50質量部を加えてボールミルで3時間混合後、120℃の乾燥機で12時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を平均粒径10 $\mu\text{m}$ 以下に粉碎し、真空押出し成形機 (宮崎鉄工社製) を使用して押出し成形しハニカム成形体を得た。この成形体を乾燥した後、1500℃にて2時間大気中で焼成し、その後、放冷することにより図1~図3に示される断面が四角形のセルを有する全体が円筒形のハニカムフィルタを得た。該ハニカムフィルタは、壁厚0.38mm、セル密度31セル/ $\text{cm}^2$ を有し、円筒の外径は144mm、長さは152mmであった。

##### 比較例 1

アルカリ長石を使用しないほかは実施例1と全く同様にしてチタン酸アルミニウム焼結体からなるハニカムフィルタを得た。

##### 実施例 2

易焼結性 $\alpha$ 型アルミナを56.1質量% (50モル%)、及びアナターゼ型酸化チタンを43.9質量% (50モル%) からなる混合物100質量部に対して、( $\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4}$ )  $\text{AlSi}_3\text{O}_8$  で表されるアルカリ長石を4質量部、化学式:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  で表わされるスピネル化合物を6質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25質量部、解こう剤としてジエチルアミンを1質量部、消泡剤としてポリプロピレングリコール0.5質量部、更に造孔剤として、粒子径50~80 $\mu\text{m}$ の活性炭50質量部を加えてボールミルで3時間混合後、120℃で乾燥機で12時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を使用して、実施例1と同様にして粉碎、成形、乾燥、及び焼成を行うことによりハニカムフィルタを得た。

##### 実施例 3

易焼結性 $\alpha$ 型アルミナを56.1質量% (50モル%)、及びアナターゼ型酸化チタンを43.9質量% (50モル%) からなる混合物100質量部に対して、添加剤として化学式:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  で表されるスピネル化合物を6質量部、バインダーとしてポリビニルアルコールを0.25質量部、解こう剤としてジエチルアミンを1質量部、消泡剤としてポ



リプロピレングリコール 0.5 質量部、更に造孔剤として、粒子径  $50 \sim 80 \mu\text{m}$  の活性炭 50 質量部を加えてボールミルで 3 時間混合後、 $120^\circ\text{C}$  の乾燥機で 12 時間以上乾燥させて原料粉末を得た。

得られた原料粉末を使用して、実施例 1 と同様にして粉碎、成形、乾燥、及び焼成を行うことによりハニカムフィルタを得た。

#### 比較例 2、3

ハニカムフィルタの材料として、市販の炭化ケイ素粉末（昭和電工社製、商品名：ショウセラム）、及びコージェライト粉末（ $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ）をそれぞれ使用し、これらの材料からそれぞれ既存の方法で実施することによりハニカムフィルタを得た。ここで、炭化ケイ素製ハニカムを比較例 2、コージェライト製ハニカムを比較例 3 とする。

#### [ハニカム焼結体についての特性試験]

上記の実施例 1、2、3、及び比較例 1、2、3 で得られたハニカムフィルタについて、気孔率（%）、室温から  $800^\circ\text{C}$  における熱膨張係数（ $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ ）、水中投下法による耐熱衝撃抵抗（ $^\circ\text{C}$ ）、軟化温度（ $^\circ\text{C}$ ）、及び圧縮強度（MPa）を測定し、その結果を表 1 に示した。なお、気孔率は、JIS R 1634、熱膨張係数は、JIS R 1618、耐熱衝撃抵抗は、JIS R 1648、軟化温度は、JIS R 2209、圧縮強度は、JIS R 1608 に準拠する方法で測定した。

なお、圧縮強度については、各ハニカムフィルタから、フィルタの横断面の縦、横のセル数がいずれも 5 セルで長さ方向が 15 mm の角筒状の検体を切り出し、これを（A）長さ軸方向（axial）、（B）垂直方向（tangential）、（C）長さ軸に 45 度の斜めの方向（diagonal）の 3 方向から測定した。

表 1

	気孔率 (%)	熱膨張係数 ( $\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ )	耐熱衝撃抵抗 ( $^\circ\text{C}$ )	軟化温度 ( $^\circ\text{C}$ )	圧縮強度 (MPa)		
					(A)	(B)	(C)
実施例 1	48	1.2	950	1670	>5.0	>2.5	>1.2
実施例 2	53	1.5	880	1620	>8.3	>5.1	>1.0
実施例 3	51	0.9	1220	1680	>4.1	>1.9	>1.0
比較例 1	41	0.8	980	1680	>0.4	>0.1	>0.1
比較例 2	42	4.0	400	—	>6.0	>5.0	>1.5
比較例 3	45	0.6	650	1320	>10	>1.3	>0.2

表 1 からわかるように、実施例 1、2、3、及び比較例 2、3 のハニカムは、いずれも、実装に充分な 40～60% の範囲内の気孔率と、高い圧縮強度とを保持している。比較例 1 は実装には不十分である。しかし、実施例 1、2、3 のハニカムは、いずれも比較例 2 のものよりも極めて小さい熱膨張係数を有し、また、比較例 3 のものよりも極めて高い軟

化温度を有することがわかる。更に、耐熱衝撃抵抗についても、実施例 1、2、3 のハニカム焼結体はいずれも比較例 2、3 のものよりも極めて高い特性を有することがわかる。

#### 〔熱分解耐性試験〕

実施例 1、2 及び、比較例 1 のハニカムフィルタからいずれも縦 10 mm × 横 10 mm × 長さ 10 mm の試験片を切り出し、1000℃の高温雰囲気中に保持し、チタン酸アルミニウムの残存率  $\beta$  (%) の経時変化を調べることににより熱分解耐性試験を行った。

なお、チタン酸アルミニウムの残存率は X 線回折測定 (XRD) のスペクトルから以下の方法により求めた。

まず、チタン酸アルミニウムが熱分解するときに、 $Al_2O_3$  (コランダム) と  $TiO_2$  (ルチル) を生じるので、ルチルの (110) 面の回折ピークの積分強度 ( $I_{TiO_2(110)}$ ) とチタン酸アルミニウムの (023) 面の回折ピークの積分強度 ( $I_{AT(023)}$ ) を用いてチタン酸アルミニウムのルチルに対する強度比  $r$  を下記式より求めた。

$$r = I_{AT(023)} / (I_{AT(023)} + I_{TiO_2(110)})$$

更に、1000℃における熱処理を行う前の焼結体についても同様の方法でチタン酸アルミニウムのルチルに対する強度比  $r_0$  を求めた。次いで、上記方法で求めた  $r$  と  $r_0$  を用いて、下記式よりチタン酸アルミニウムの残存率  $\beta$  (%) を求めた。

$$\beta = (r / r_0) \times 100$$

実施例 1、2、及び比較例 1 の各ハニカム形状の焼結体について、各結晶の残存率  $\beta$  の経時変化を図 4 にグラフとして示す。図 4 から明らかなように、実施例 1、2 が比較例 1 よりも残存率が長時間に渡って高く維持され、熱分解耐性に優れることがわかる。更に、図 4 の 50 時間経過後の実施例 1 の残存率がやや低くなっているが、実施例 2 のものは、依然、残存率が高く維持されており、実施例 1 よりも熱分解耐性が更に優れていることがわかる。

#### 産業上の利用可能性

本発明による、チタン酸アルミニウム焼結体からなるハニカムフィルタ材料は、耐熱性に優れ、小さい熱膨張係数、耐熱衝撃性を維持しながら、高い熱分解耐性、及び大きい機械的強度を有し、従来のフィルタ材料に比べて著しく優れた特性を有する。この結果、本発明の排ガスハニカムフィルタは、固定体及び移動体のいずれの燃焼源からの排出ガス中の固体微粒子を除去するために好適に使用される。なかでも、上記したように、最も厳しい特性が要求されるディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガスの浄化に最適である。

## 請求の範囲

1. 排ガス中の炭素を主成分とする固体粒子を除去するためのハニカムフィルタであって、該ハニカムフィルタの材質が、

$\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを前者／後者のモル比率として40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する原料混合物を1250～1700℃で焼成したチタン酸アルミニウム焼結体であることを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタ。

2. Y成分が、 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である請求項1に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

3. ハニカムフィルタが、壁厚0.1～0.6mm、セル密度15～93セル/cm<sup>2</sup>を有し、かつ隔壁の気孔率が30～70%、熱膨張係数が $3.0 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 以下である請求項1又は2に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタ。

4.  $\text{TiO}_2$ と $\text{Al}_2\text{O}_3$ とを前者／後者のモル比率して40～60／60～40で含む混合物（X成分という）100質量部と、

組成式： $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石、Mgを含むスピネル型構造の酸化物、又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物（Y成分という）を1～10質量部と、

を含有する混合物を調製し、該混合物に成形助剤を加えて混練して押出成形可能に可塑化し、ハニカム体に押出成形後、1250～1700℃にて焼成することを特徴とする排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

5. Y成分が、 $(\text{Na}_y\text{K}_{1-y})\text{AlSi}_3\text{O}_8$ （式中、 $0 \leq y \leq 1$ ）で表わされるアルカリ長石と、Mgを含むスピネル型構造の酸化物及び／又はMgO若しくは焼成によりMgOに転化するMg含有化合物と、の混合物である請求項4に記載の排ガス浄化ハニカムフィルタの製造方法。

6. 請求項1～3のいずれかに記載された排ガス浄化ハニカムフィルタを缶体内に装備したことを特徴とする排ガス浄化装置。

7. ディーゼルエンジンを搭載した自動車からの排ガス浄化に用いる請求項 6 に記載の排ガス浄化装置。

1 / 2

図 1

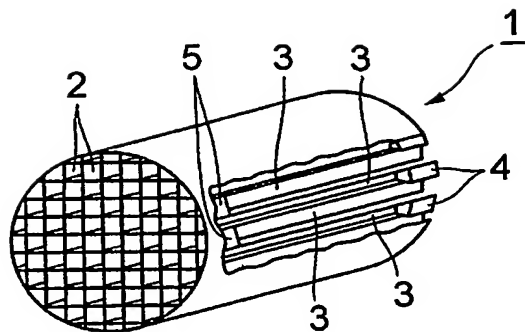


図 2

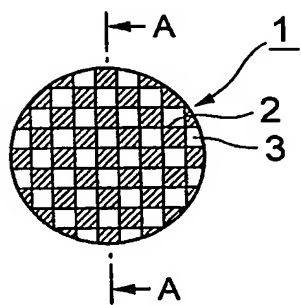
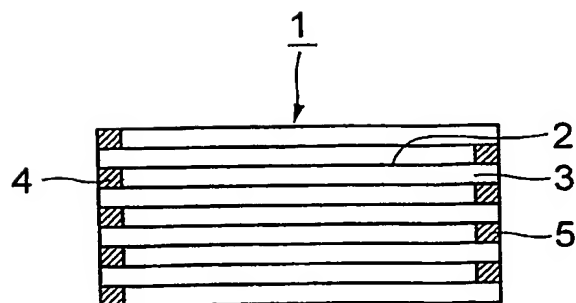
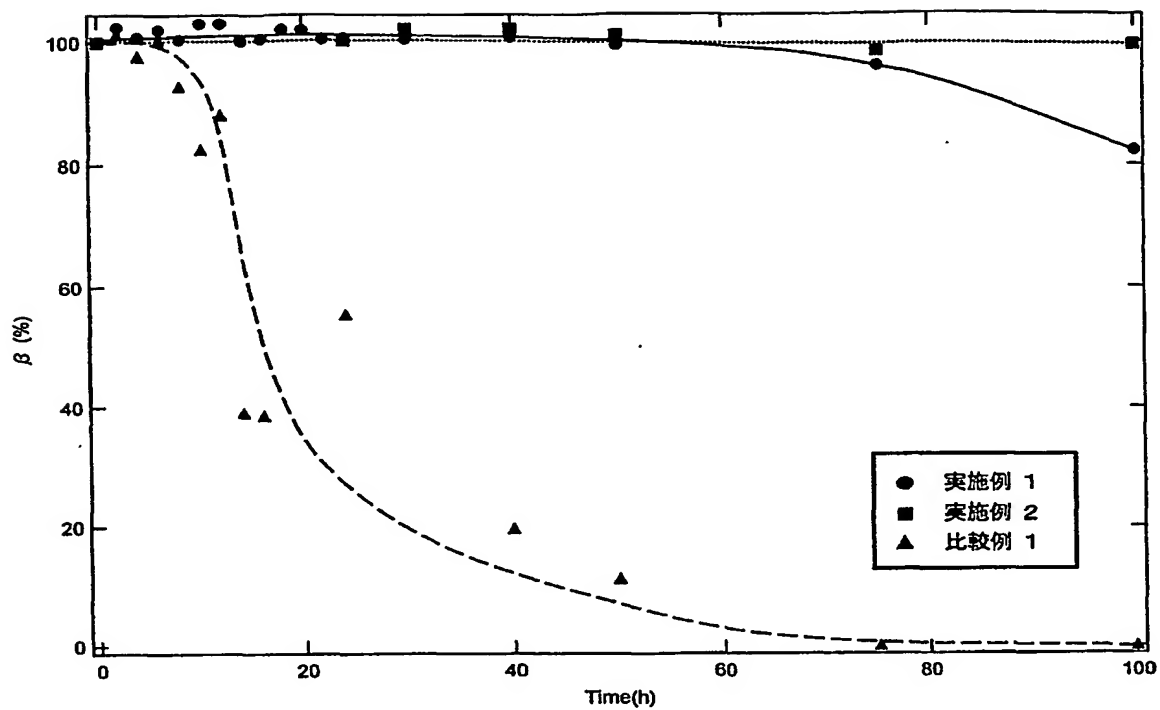


図 3



2 / 2

図 4



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012312

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, C04B35/478

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> B01D39/20, C04B35/478

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-29024 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 04 February, 1997 (04.02.97), Claims; Par. Nos. [0018] to [0025] & US 5846276 A & GB 2302826 A	1-7
Y	JP 8-290963 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 05 November, 1996 (05.11.96), Par. Nos. [0007] to [0013] (Family: none)	1-7
Y	JP 5-306614 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 November, 1993 (19.11.93), Par. Nos. [0019] to [0020] & US 5322537 A & EP 575038 A1	1,2,4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 November, 2004 (04.11.04)

Date of mailing of the international search report

22 November, 2004 (22.11.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/012312

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 9-10527 A (Kyocera Corp.), 14 January, 1997 (14.01.97), Claims; Par. Nos. [0019] to [0023] (Family: none)	1, 2, 4-6



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B01D 39/20, C04B 35/478

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 B01D 39/20, C04B 35/478

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2004

日本国登録実用新案公報 1994-2004

日本国実用新案登録公報 1996-2004

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 9-29024 A (松下電器産業株式会社) 1997.02.04, 【特許請求の範囲】、段落【0018】-【0025】 & US 5846276 A & GB 2302826 A	1-7
Y	JP 8-290963 A (松下電器産業株式会社) 1996.11.05, 段落【0007】-【0013】 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.11.2004

国際調査報告の発送日

22.11.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

服部 智

4Q

8822

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

## C. (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 . 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 5-306614 A (松下電器産業株式会社) 1993. 11. 19, 段落【0019】-【0020】 & US 5322537 A & EP 575038 A1	1, 2, 4-7
Y	J P 9-10527 A (京セラ株式会社) 1997. 01. 14, 【特許請求の範囲】, 段落【0019】-【0023】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-6

Best Available Copy